

3

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1992-067589 [09] WPIDS

DNN N1999-400905 DNC C1999-158106

TI Battery using electrode separator - consisting of porous synthetic resin film whose softening temp. is between 95 and 160 deg..

DC A85 L03 X16

PA (ASAH) ASahi CHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP 03291848 A 19911224 (199209)* 5p <--

JP 2955323 B2 19991004 (199946)B 12p

ADT JP 03291848 A JP 1990-92327 19900409; JP 2955323 B2 JP 1990-92327 19900409

FDT JP 2955323 B2 Previous Publ. JP 03291848

PRAI JP 1990-92327 19900409

AN 1992-067589 [09] WPIDS

AB JP 2955323 B UPAB: 19991110 ABEQ treated as Basic

Optical disk having a resin substrate has a trench on the periphery when the resin substrates are adhered to each other. A groove or pit for tracking is formed on a side of a resin substrate. A 1st ceramics layer, a recording layer, 2nd ceramics layer and a reflection layer are laminated in order. The plates are adhered using epoxy gp. resin. A trench is formed at the periphery and a UV curing type resin is filled into the trench. The resin is cured and the periphery is cut.

ADVANTAGE - No change of mechanical characteristics at higher temp..

AB JP 03291848 A UPAB: 19991110

Optical disk having a resin substrate has a trench on the periphery when the resin substrates are adhered to each other. A groove or pit for tracking is formed on a side of a resin substrate. A 1st ceramics layer, a recording layer, 2nd ceramics layer and a reflection layer are laminated in order. The plates are adhered using epoxy gp. resin. A trench is formed at the periphery and a UV curing type resin is filled into the trench. The resin is cured and the periphery is cut.

ADVANTAGE - No change of mechanical characteristics at higher temp..

Dwg.0/0

③

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-291848

⑮ Int. Cl.⁵

H 01 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月24日

P 7179-4K
L 7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 電池

⑯ 特 願 平2-92327

⑰ 出 願 平2(1990)4月9日

⑱ 発 明 者 小 野 晃 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社社内
⑲ 発 明 者 吉 野 彰 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社社内
⑳ 発 明 者 中 西 和 彦 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社社内
㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉒ 代 理 人 弁理士 谷 義 一

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は一次電池および二次電池に関し、特にセパレータの安全性に優れた電池に関するものである。

1. 発明の名称

電池

2. 特許請求の範囲

1) 正電極、負電極およびセパレーターを基本構成要素とする電池において、前記セパレーターが合成樹脂微細多孔膜であり、前記セパレーターの少なくとも片面が軟化温度95℃以上160℃以下の樹脂多孔性粉末集合体で被覆されており、かつこの樹脂多孔性粉末集合体を構成する樹脂粒子が、粒径0.01μm以上1μm以下の粒子を1重量%以上50重量%以下含有していることを特徴とする電池。

〔従来の技術〕

近年、一次電池、二次電池、キャパシターあるいはコンデンサー等の電気エネルギー蓄積装置においては高容量化および高出力化が進みつつある。これに伴い、特に電池において、短絡等の異常時に発生する安全上の問題が大きくクローズアップされてきている。

例えば近年著しく使用量が増加してきているリチウム電池を例にとると、電池内外で短絡が起ると電池温度が急激に上昇し、このため電池内容物が噴出し、さらには爆発が発生する。

かかる問題点を解決するために、正極と負極とを分離するためのセパレーターに種々の工夫を加えることが試みられている。

(以下余白)

例えば特開昭60-23954号公報では、セパレーターとして微細孔を有する合成樹脂フィルムを用いることが提案されている。かかる方法によれば従来の不織布製のセパレーターに比べ、単セルにおける外部短絡が発生した場合はそれなりの効果が事実見出されるものの、内部短絡あるいは直列に接続された2個以上の単セルにおける外部短絡等のようにより厳しい条件における短絡に対しては、微細孔を有する合成樹脂フィルムをセパレーターとして用いることは有効ではなかった。

また、特開平1-186751号公報ではさらなる改良として、上述の微細孔を有する合成樹脂フィルムに部分的に低融点ワックスを塗布することが記載されている。この場合、塗布された部分はイオン透過性が全くなく低温、すなわち実使用温度範囲で内部抵抗上昇が起こるので好ましくないと共に、かかるワックス状の絶縁膜で覆われることにより室温近辺でも基本性能が損われ好ましくない。

一方、特開昭60-52号公報では、ポリプロピレ

ン不織布の表面にポリエチレン粉末粒子を付着させたセパレーターが提案されており、特開昭61-232560号公報では高融点材料と低融点材料との二重構造を有する複合繊維からなる不織布をセパレーターに用いたもの等が提案されているが、不織布を基材としているため孔径が大きく、樹脂が溶融して孔部を塞ぐまでに時間がかかり、その閉塞も完全とはいえず好ましくない。

また、特開平1-283585号公報では、低融点樹脂からなる微細多孔膜と不織布とを重ね合わせて用いることが提案されており、安全面での向上は見られるが、電池の内部短絡等の厳しい条件での短絡に対しては不十分である。

さらに、不織布を用いるかぎり膜厚が大きく体積の増大は必至であり、電池の小型軽量化の流れに逆行するものであるという問題点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

上述のような従来の改良手段は一部においてはその改良の効果が見られたものの、下記の点にお

いて不十分であった。

例えば外部短絡というケースで云えば前記従来の改良により破裂あるいは爆発等のようなトラブルは防止できるものの、それよりも厳しい条件下での短絡、例えば、

- ① 多数セルが並列または直列接続された組電池の短絡。
- ② 赤熱を伴うような内部短絡。
- ③ 高温下での短絡。
- ④ クギ刺しあるいは圧壊等の瞬間的な破壊に伴う短絡。
- ⑤ セパレーターの劣化時の短絡。
- ⑥ デンドライト短絡。
- ⑦ 正、負極タブの内部接触による短絡。

のような激しい短絡が発生した場合には、やはり破裂あるいは爆発といった現象が起こり、周辺の機器、建物あるいは人体にまでも被害を及ぼすことになるという問題点があった。

特に近年かかる原因に基く事故が頻発しており、従来よりさらに厳しい条件下での安全性確保

が社会的な急務となっている。そのためにはセパレーターのさらなる改良が必要である。

本発明者らは、先に、これらの問題点を解決するために、合成樹脂微細多孔膜に軟化温度95℃以上160℃以下の樹脂多孔性粉末集合体で被覆したセパレーターを用いることにより、著しい改良を見出した。

しかし、180℃を越えるような高温においては、セパレーターの破れや切れ等が起こり、より確実な安全性を求めるために、さらなる改良が必要であった。

本発明の目的は上述の問題点を解決し、安全性に優れたセパレーターを用いることにより異常時においても安全性を維持することができる電池を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上述の目的を達成するために短絡等の異常時に起こる現象を詳細に検討した結果、特定の熱変形挙動を有するセパレーターを用いる

ことにより、過酷な条件の異常時に際しても、安全性を維持することができる電池が得られることを見出した。

本発明者らは、樹脂多孔性粉末集合体に、所定粒径範囲の微粒子を含有させることにより、セパレーターの膜強度の向上をはかることができ、特に高温時における安全性が大幅に改良されることを見出した。

すなわち本発明の電池は、正電極、負電極およびセパレータを基本構成要素とする電池において、前記セパレーターが合成樹脂微細多孔膜であり、前記セパレーターの少なくとも片面が軟化温度95℃以上160℃以下の樹脂多孔性粉末集合体で被覆されており、かつこの樹脂多孔性粉末集合体を構成する樹脂粒子が、粒径 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子を1重量%以上50重量%以下含有していることを特徴とする。

【作用】

従来から、短絡等の異常時に大きな短絡電流が

流れ、電池の内部温度が上昇した際にセパレーターが軟化・溶融し、その孔部を閉塞することによりイオンの透過性を減少させ、短絡電流を減少させることにより一定温度以上には達しないようにすることで安全性を確保するという考え方はあった。しかしながら従来の方法では前述の如く激しい条件下での短絡等の異常時にはやはり破裂あるいは爆発という事態をもたらす。

本発明者らは、かかる現象を詳細に検討した結果、従来公知のセパレーターを用いた場合には内部温度上昇時に上述のようにセパレーターの軟化および溶融によりセパレーターの孔部が閉塞されるという現象が起こるのは事実ではあるが、同時にセパレーターが溶融・流動することにより、本来、正負極を電気的に絶縁すべき機能が失われ、結果的により激しい短絡につながるという現象も同時に発生していることを見出した。

特に内部温度の上昇が均一でなく、温度分布がある場合、局部的な温度上昇が発生する場合などにこの現象が著しい。この現象が安全性を失わせ

る大きな原因であることが判明した。

前述のように、本発明者らは、合成樹脂微細多孔膜に軟化温度95℃以上160℃以下の樹脂多孔性粉末集合体で被覆されており、かつ該樹脂多孔性粉末集合体を構成する樹脂粒子が、粒径 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲の粒子を1重量%以上50重量%以下含有しているセパレーターを用いることにより上記問題点に対して著しい改良を見出した。

本発明において、合成樹脂微細多孔膜とは特に限定されるものではないが、例えば、特開昭54-52167号公報において記載されてような微細な連通孔からなる網状構造を形成した微細多孔膜が挙げられる。

また、材質においても特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン等、およびこれらの混合物あるいは共重合物等が挙げられる。

本発明において、樹脂多孔性粉末集合体とは、樹脂粒子が単独もしくは接点をともにした連続体であり、単層もしくは多重層の状態、粒子間に空隙を有した集合体のことである。

本発明における樹脂多孔性粉末集合体の軟化温度は、ガラス転移温度(T_g)および融点(T_m)である95℃以上160℃以下であり、好ましくは110℃以上150℃以下、さらに好ましくは110℃以上145℃以下である。

軟化温度が95℃未満である場合には、安全性の確保という観点からは好ましいが、電池が通常使用される温度範囲において内部インピーダンスが上昇することになるので電池の性能が損なわれ好ましくない。

また、軟化温度が160℃を越す場合には、前記の如く電池の内部温度がこの温度まで上昇することとなり安全性を確保することができず好ましくない。

軟化点が95～160℃の範囲に属する樹脂は、特に限定されるものではないが、その一例を挙げる

と、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体等のポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル等のポリアクリル樹脂等が挙げられる。このうち、特に低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンが好ましい。

前述のように、あらゆる条件下での異常に対し安全性を確保するには、上述の温度範囲に軟化温度を有する樹脂多孔性粉末集合体を用いることは必須条件ではあるが、さらに重要なことは、軟化温度を超えた温度範囲において、樹脂多孔性粉末集合体が軟化・溶融して合成樹脂微細多孔膜の孔部を閉塞し、電池の内部インピーダンスの上昇および高抵抗を維持することである。

本発明において、樹脂多孔性粉末集合体を構成する樹脂粒子は、粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を、1重量%以上50重量%以下含有して

いる。このような微粒子を含有することにより、樹脂粒子が樹脂多孔性粉末集合体を形成した際に、樹脂粒子同士の間に上述の微粒子が入り込む。このため、粒子同士の密着性および接着性が向上するので、樹脂多孔性粉末集合体の膜強度が強化される。さらには、合成樹脂微細多孔膜と樹脂多孔性粉末集合体の密着性および接着性が向上し、セパレーター全体の膜強度が増長される。

その結果、樹脂多孔性粉末集合体の軟化温度を超えた温度範囲において、樹脂多孔性粉末集合体が軟化・溶融して合成樹脂微細多孔膜の孔部を閉塞し、電池の内部インピーダンスの上昇および高抵抗をより高温域まで維持することができるので、高い安全性を確保することができる。

樹脂粒子に含まれる微粒子の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満である場合は、膜強度の向上および電池の安全性の向上という観点からは好ましいが、余りに小さすぎるので、合成樹脂微細多孔膜の孔部の中に入ってしまう、このためセパレーターとしての通常の機能が損なわれ好ましくない。微粒子の粒径

が $1\mu\text{m}$ を超える場合は、樹脂粒子同士の間に入り込んだ状態となるので、膜強度の向上という観点からは効果が小さく好ましくない。

上述の微粒子の含有量が1重量%未満である場合は余りに少なすぎるので、その効果が小さく好ましくない。微粒子の含有量が50重量%を超える場合は、樹脂粒子が樹脂多孔性粉末集合体を形成する際、粒子間の空隙率が低くセパレーターとしての通常の機能が損なわれて好ましくない。

上述の粒子径の範囲の微粒子を除いた残りの樹脂粒子の粒径については特に限定されるものではないが、好ましくは $1\mu\text{m}$ を超える粒径から $50\mu\text{m}$ 以下の範囲であり、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下の範囲である。粒径が $50\mu\text{m}$ を超える場合は体積が大きくなり電池の小型軽量化という観点からは好ましくない。

本発明において、樹脂多孔性粉末集合体の被覆厚は、 $1.1\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5\sim 50\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1.5\sim 30\mu\text{m}$ である。こ

の被覆厚が $1.1\mu\text{m}$ 未満の場合は、樹脂多孔性粉末集合体が軟化・溶融したときに、この合成樹脂微細多孔膜の孔部の覆い方が不充分であり、短絡電流を減少させ温度上昇を抑制し安全性を確保することができず好ましくない。被覆厚が $100\mu\text{m}$ を越す場合は、体積が大きくなり電池の小型軽量化という観点からは好ましくない。

本発明において、合成樹脂微細多孔膜を該樹脂多孔性粉末集合体で被覆する方法は、特に限定されるものではないが、その一例を挙げれば、樹脂粒子の水性分散体または油性分散体を用いて各種コーティング方式により合成樹脂微細多孔膜上に塗布する方法、可溶性物質を含む樹脂分散液を合成樹脂微細多孔膜上に均一に塗布した後可溶性物質を抽出剤により抽出する方法、また樹脂粒子のドライパウダーを合成樹脂微細多孔膜上に均一に塗布し融着させる方法等が挙げられる。

前者の被覆方法においては、前述限定範囲の樹脂微粒子を含む2種以上の樹脂粒子の水性分散体または油性分散体を、あらかじめ分散しておき、

各種コーティング方式により合成樹脂微細多孔膜を被覆することができる。

また後者の被覆方法においては、前述限定範囲の樹脂微粒子を含む2種以上の樹脂粒子のドライパウダーをあらかじめ混合しておき、それを塗布することにより合成樹脂微細多孔膜を被覆することができる。

また、塗布後は、樹脂粒子および合成樹脂微細多孔膜が大きく変形しない温度で乾燥することができ、場合によっては、粒子同士の部分的熱融着等が行われていてもさしつかえない。

ただし、重要なことは、いずれの方法においても、樹脂多孔性粉末集合体が多孔性を有しているということである。そのためには、塗布後の乾燥工程において、樹脂粒子の最低成膜温度未満の温度で取り扱わなくてはならない。最低成膜温度以上で乾燥した場合は、樹脂粒子の熱溶融が進むので成膜化が行われ、このため樹脂の多孔性が失われるので好ましくない。

従って、本発明におけるセパレーターの透気度

は、特に限定するものではないが、25℃において、300秒/100cc以下、好ましくは200秒/100cc以下、さらに好ましくは150秒/100cc以下である。

また、同じく特に限定するものではないが25℃における膜抵抗値(R25)は低ければ低い方が好ましいが通常 $0.5 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 好ましくは $0.5 \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ の範囲である。

セパレーターの膜厚についても特に限定するものではないが、通常 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $15 \sim 80 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である。 $10 \mu\text{m}$ 未満の場合は余りに薄すぎて絶縁機能が損われ好ましくない。 $100 \mu\text{m}$ を超える場合には体積が大きくなり電池の小型軽量化という観点からは好ましくない。

気孔率は特に限定されるものではないが35～85%好ましくは45～80%、さらに好ましくは50～80%である。

本発明でいう電池とは、特に限定されるもので

はないが、その一例を示すと、リチウム電池、マンガン-亜鉛電池および銀-亜鉛電池等のような一次電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池、ポリマー電池、リチウム二次電池およびカーボン二次電池等のような二次電池等が挙げられる。

本発明の要件を満足するセパレーターを用いることにより電池の安全性は飛躍的に向上し、厳しい条件下での短絡、逆充電あるいは過充電等の異常時においても破裂あるいは爆発等の現象を起こすことがなくなる。

〔実施例〕

以下、本発明を詳細に説明するために実施例を示すが、本発明は以下の実施例に特に限定されるものではない。

なお、諸物性は次の測定方法によった。

<膜抵抗>

第1図は本発明で定義する膜抵抗の測定装置である。この測定装置を用いてセパレーターの膜抵

抗を測定する。第1図(A)において、1Aおよび1Bは $10 \mu\text{m}$ 厚のNi箔であり、インピーダンス測定装置7と接続されている。第1図(C)に示すように、Ni箔1Aは、たて 15mm 、横 10mm の長方形を残してテフロンテープ6でマスキングされている。3は規定の電解液が含浸されたセパレーターであり、1Aおよび1Bの間に配置され、その四方はテフロンテープで固定されている。5は温度を測定するための熱電対であり、テフロンテープでガラス板2Bに貼り付けられている。ガラス板2Aと2Bとの間は規定の電解液が満たされている。

Ni箔1Aおよび1B、ガラス板2Aおよび2B、セパレーター3および熱電対5を、第1図(B)に示すケース4の中に収納して使用する。8は温度と測定したインピーダンスを記録するための記録装置である。

電解液として1M-ホウフッ化リチウム/プロピレンカーボネート溶液を用いる。測定は25℃で測定周波数は1kHzであり、下式により25℃における膜抵抗R25を求める。

$$R_{25} = \text{測定値}(\Omega) \times 1 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$$

(単位: $\Omega \cdot \text{cm}^2$)

第3図の膜抵抗変化の測定は、第1図に示した膜抵抗測定装置を用い、連続的にインピーダンスを測定しながら、25℃から175℃まで2℃/minの昇温速度に設定されたオープン内で電池を昇温する。

<気孔率>

気孔率は以下の式によって算出する。

$$\text{気孔率} = \frac{\text{空孔容積}}{\text{多孔膜容積}} \times 100 \quad (\%)$$

空孔容積 = 含水重量 - 絶乾重量

<透気度>

第2図に示すように、セパレーター9をテフロンホルダー10にセットした透気度測定用試料を2℃/minの速度に設定されたオープン内で昇温し、各温度に到達した時点で取り出し、25℃において下記の方法により透気度を測定する。

ASTM D-726 Method A により測定する。単位は秒/100cc・枚である。

なお、透気度測定装置の精度的な面より、5000

秒/100cc・枚以上は、無限大(∞)とみなすことにする。

実施例1

本実施例はセパレーターの製造例を示す。

ポリエチレン微細多孔膜であるセルガードK-878(セラニーズ社製)上に、低密度ポリエチレンディスバージョンであるケミパールM200(平均粒径6 μm 、三井石油化学社製)とアイオノマー(ポリエチレン系)ディスバージョンであるケミパールS200(平均粒径0.5 μm 、三井石油化学社製)を下記の配合比(ドライ時)に分散した液を、No.12のワイヤーバーを用いバーコーター方式で塗工した。

配合比(ドライ時)

ケミパールM200 90重量%

ケミパールS200 10重量%

塗工後80℃熱風乾燥を行い、表-1のような特性を示すセパレーターを得た。このセパレーターの昇温時の膜抵抗の温度変化を第3図の曲線Aに示す。

実施例2

本実施例はセパレーターの製造例を示す。

低密度ポリエチレンディスバージョンであるケミパールW500(平均粒径2.5 μm 、三井石油化学社製)と、低密度ポリエチレンディスバージョンであるケミパールWF640(平均粒径1 μm 、三井石油化学社製)を、下記配合比(ドライ時)に分散した液を用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。

配合比(ドライ時)

ケミパールW500 80重量%

ケミパールWF640 20重量%

得られたセパレーターの特性を表-1に示す。このセパレーターの昇温時の膜抵抗の温度変化を第3図の曲線Bに示す。

実施例3

本実施例はセパレーターの製造例を示す。

ポリエチレン微細多孔膜であるハイポア4030U(旭化成工業社製)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。得られたセパレーターの特性

を表-1に示す。このセパレーターの昇温時の膜抵抗の温度変化を第3図の曲線Cに示す。

次に、実施例1、2および3で得られた膜の特性を確かめるための比較例を示す。

比較例1

ポリエチレン微細多孔膜セルガードK-878(セラニーズ社製)上に、実施例1で用いたのと同様のケミパールM200を、No.12のワイヤーバーを用い、バーコーター方式で塗工を行った。塗工後80℃熱風乾燥を行い、表-1のような特性を示すセパレーターを得た。

比較例2

実施例1で用いたのと同様のケミパールM200とケミパールS200の配合比を下記のようにした分散液を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。

配合比(ドライ時)

ケミパールM200 99.8重量%

ケミパールS200 0.2重量%

得られたセパレーターの特性を表-1に示す。

す。

比較例 3

実施例 1 で用いたのと同様のケミバール M200 とケミバール S200 の配合比を下記のようにした分散液を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

配合比 (ドライ時)

ケミバール M200 40 重量 %

ケミバール S200 60 重量 %

得られたセパレーターの特性を表 - 1 に示す。

比較例 4

ポリプロピレン不織布 (日本バイリーン社製) に、実施例 1 で用いたのと同様のケミバール M200 を浸漬コーター法で塗工し、80℃で熱風乾燥を行い、表 - 1 のような特性を示すセパレーターを得た。

で、11は正極、12はセパレーター、13は負極、14は絶縁板、15は負極リード、16は正極リード、17はガasketである。

なお、セパレーター 12 としては実施例 1 で得られた膜を使用し、電解液としてプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒 (体積比 1:1) に過塩素酸リチウムを 1.0M の濃度に調整した液を用いた。この電池の各種試験評価結果を表 - 2 に示す。

実施例 5

LiCoO₂ を正極活物質とし、グラファイトおよびアセチレンブラックを導電剤とし、フッ素ゴムを結着剤とし各々 LiCoO₂ : グラファイト : アセチレンブラック : フッ素ゴム = 88:7.5:2.5:2 の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドペーストとして、A4 箔に塗布乾燥したシートを正電極とし、ニードルコークス粉末を負極活物質とし、フッ素ゴムを結着剤としニードルコークス : フッ素ゴム = 95:5 の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドペーストとして Cu 箔に塗布乾燥した

表 - 1

	膜 厚 (μm)	気孔率 (%)	透気度 (sec/100cc・枚)	膜抵抗 (Ω・cm ²)
実施例 1	32	46	150 (25℃)	7.6 (25℃)
実施例 2	31	50	143 (25℃)	7.3 (25℃)
実施例 3	45	47	148 (25℃)	6.9 (25℃)
比較例 1	32	55	135 (25℃)	7.1 (25℃)
比較例 2	32	54	140 (25℃)	7.4 (25℃)
比較例 3	31	30	305 (25℃)	11.3 (25℃)
比較例 4	95	70	85 (25℃)	4.2 (25℃)

実施例 4

二酸化マンガンを正極活物質とし、グラファイトおよびアセチレンブラックを導電剤とし、四フッ化エチレンを結着剤とし、各々二酸化マンガ : グラファイト : アセチレンブラック : 四フッ化エチレン = 85:5:5:5 の重量比で混合したものを水ペーストとし、ステンレスラ板上に塗布乾燥したシートを正電極とし、リチウム金属箔を負電極とし、第 4 図に示す単 2 型の電池を製造した。第 4 図はうず巻き型電池の半截断面図である。ここ

シートを負電極とし、第 4 図に示す単 2 型の電池を製造した。

なお、セパレーター 12 としては実施例 1 で得られた膜を使用し、電解液としてプロピレンカーボネートとブチロラクトンの混合溶媒 (体積比 = 1:1) にホウフッ化リチウムを 1.0M の濃度に調整した液を用いた。この電池を定電圧 4.2V で 5 時間充電した。この電池の各種試験評価結果を表 - 2 に示す。

実施例 6

セパレーターとして実施例 2 で得られた膜を用いた以外は実施例 4 と同様の操作を行った。この電池の各種試験評価結果を表 - 2 に示す。

実施例 7

セパレーターとして実施例 3 で得られた膜を用いた以外は実施例 5 と同様の操作を行った。この電池の各種試験評価結果を表 - 2 に示す。

以下の述べる比較例はそれぞれの実施例において作製された電池の性能を確かめるためのものである。

比較例 5

セパレーターとして、比較例 1 で得られた膜を用いた以外は実施例 4 と同様の操作を行った。この電池の各種試験評価結果を表-2 に示す。

比較例 6

セパレーターとして、比較例 1 で得られた膜を用いた以外は実施例 5 と同様の操作を行った。この電池の各種試験評価結果を表-2 に示す。

比較例 7

セパレーターとして、比較例 2 で得られた膜を用いた以外は実施例 5 と同様の操作を行った。この電池の各種試験評価結果を表-2 に示す。

比較例 8

セパレーターとして、比較例 4 で得られた膜を用いた以外は実施例 5 と同様の操作を行った。この電池の各種試験評価結果を表-2 に示す。

表-2 から、比較例 1 ~ 4 において作製されたセパレーターを用いた電池は加熱に弱いことがわかる。

表-2 電池試験評価結果

使用したセパレーター	外部短絡 (1セル)	外部短絡 (2セル直列)	加熱テスト (180℃ 1hr) (1セル)
実施例 4	○ (124℃)	○ (132℃)	○
実施例 5	○ (121℃)	○ (130℃)	○
実施例 6	○ (110℃)	○ (127℃)	○
実施例 7	○ (113℃)	○ (129℃)	○
比較例 5	○ (126℃)	○ (137℃)	液漏
比較例 6	○ (125℃)	○ (136℃)	液漏
比較例 7	○ (121℃)	○ (130℃)	液漏
比較例 8	○ (135℃)	破	破裂

() 内は最高到達温度

* 1 : 2セルを直列の状態短絡させる。

* 2 : 充電もしくは未放電状態で、180℃ のヒートブロック中に 1hr 放置する。

実施例 8 ~ 13, 比較例 5, 6

実施例 1 において用いた水性分散体の種類および配合比を表-3 に示すとおりに変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。得られた被覆体 (セパレーター) の評価として被覆層である樹脂多孔性粉末集合体と基材である合成樹脂微細多孔膜との密着性および透気度 (25℃) の測定結果を合わせて表-3 に示す。

表-3 に示すように、樹脂多孔性粉末集合体で構成する、樹脂粒子のうちの粒径 0.01 ~ 1 μm の微粒子の配合比は、実施例 8 が 20 重量%、実施例 9 が 10 重量%、実施例 10 が 45 重量%、実施例 11 が 10 重量%、実施例 12 が 25%、実施例 13 が 30 重量%、比較例 5 が 100%、比較例 6 が 0% である。

比較例 5 における透気度は 1000 秒 / 100cc 以上であるが、これは合成樹脂微細多孔膜の孔に微粒子が入り込んだ状態にあることを示している。比較例 6 において樹脂多孔性粉末集合体と合成樹脂微細多孔膜との密着性が不良であるのは、樹脂多

孔性粉末集合体中に粒径 0.01 ~ 1 μm の微粒子を全く含まないからである。

(以下余白)

表-3

水性分散体 (平均 粒径)	ケミバール M-200 (6 μ m)	ケミバール W-500 (2.5 μ m)	ケミバール WF-640 (1.0 μ m)	ケミバール S-200 (0.5 μ m)	ケミバール S-100 (0.01 μ m)	密着性	透気度 (sec/ 100cc)
実施例8	80	—	5	10	5	良好	134
実施例9	90	—	8	2	—	良好	139
実施例10	40	15	15	15	15	良好	141
実施例11	—	90	—	5	5	良好	151
実施例12	75	—	—	—	25	良好	148
実施例13	—	70	20	10	—	良好	146
比較例5	—	—	70	15	15	良好	1,000 以上
比較例6	75	25	—	—	—	不	133
配合比 <固形分<ケース重量比> %							

- 3, 9, 12...セパレーター、
 4...ケース、
 5...熱電対、
 6...テフロンテープ、
 7...インピーダンス測定装置、
 8...記録計、
 10...テフロンホルダー、
 11...正極、
 13...負極、
 14...絶縁板、
 15...負極リード、
 16...正極リード、
 17...ガasket。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明で限定する電池は、厳しい条件下での短絡等の異常時に対しても破裂あるいは爆発等の現象が発生せず、安全性および信頼性に優れた性能を発揮することができるという効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明において定義する膜抵抗測定装置を示す図、

第2図は本発明の実施例および比較例における透気度測定用試料を示す図、

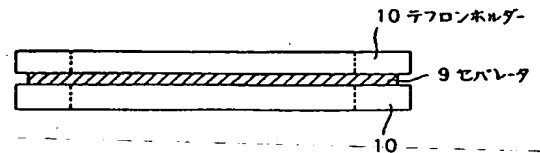
第3図は本発明の実施例におけるセパレーターの昇温時の膜抵抗値変化を示す図、

第4図は本発明の実施例および比較例におけるうず巻き型電池の半断面図である。

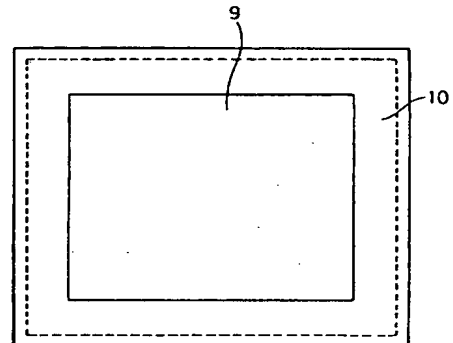
1A, 1B ... Ni箔、

2A, 2B ... ガラス板、

(A)

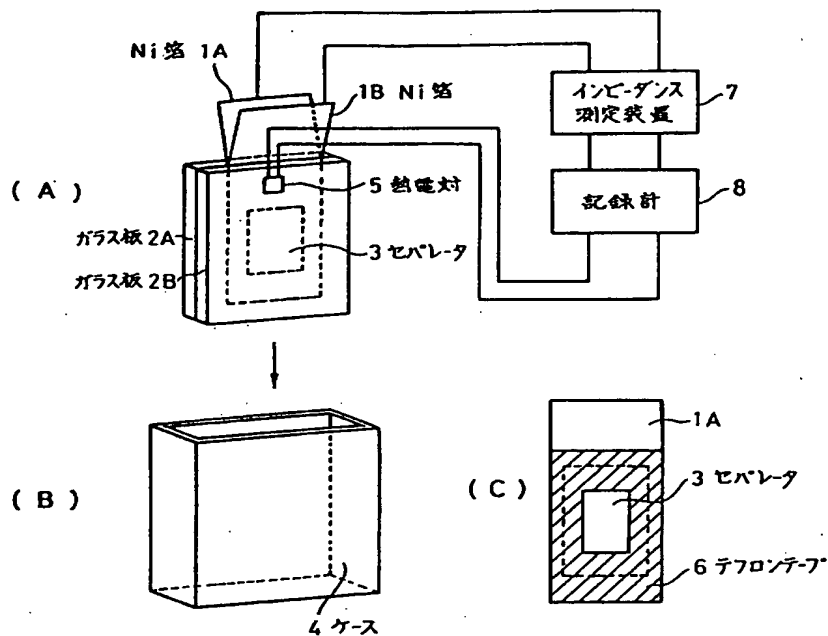


(B)

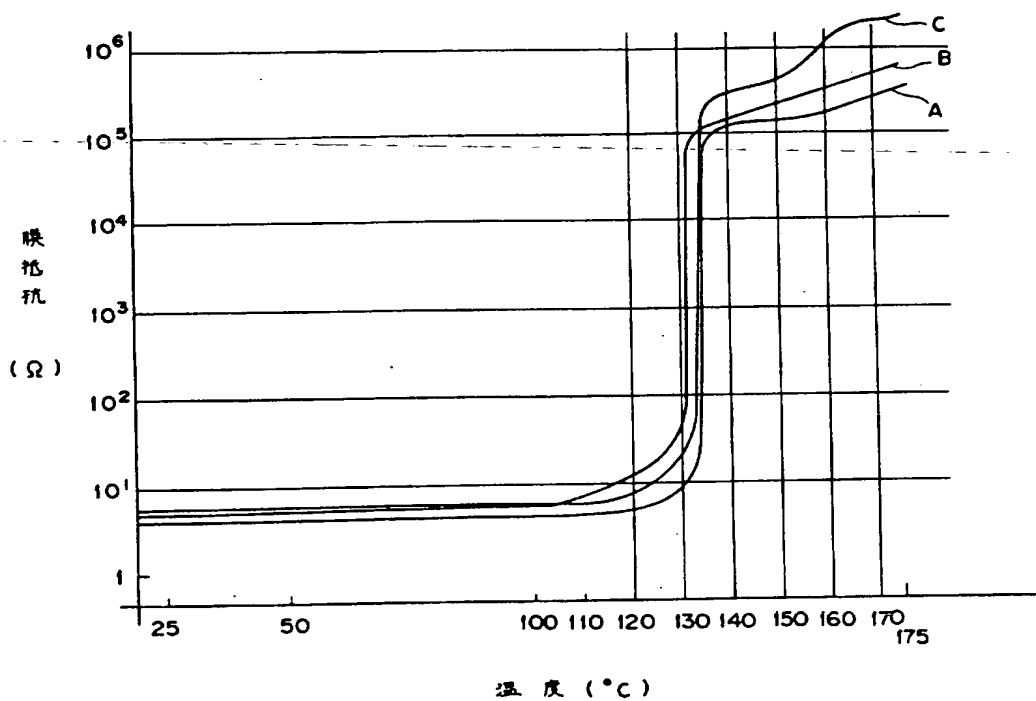


本発明実施例および比較例における透気度測定用試料を示す図

第2図

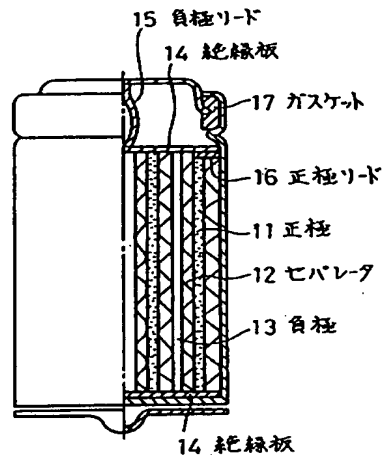


本発明において定義する膜抵抗の測定装置を示す図
第 1 図



本発明の実施例におけるセパレータの昇温時の膜抵抗値変化を示す図

第 3 図



本発明実施例および比較例におけるうず巻型電池の
半截断面図

第 4 図